

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KANNO, et al.

Serial No.: Not yet assigned

Filed: August 8, 2001

Title: PROCESSES FOR PRODUCING COKE, ARTIFICIAL
GRAPHITE AND CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE
ELECTRODE OF NON-AQUEOUS SOLVENT TYPE
SECONDARY BATTERY AND PITCH COMPOSITION
USED THEREFOR

Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

August 8, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the
applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on
Japanese Patent Application No.(s) 270315/2000, filed
September 6, 2000.

A certified copy of said Japanese Application is
attached.

Respectfully submitted,

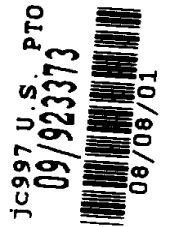
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/alb
Attachment
(703)312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

2



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-270315

出 願 人

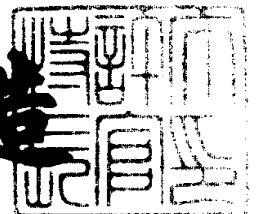
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3036829

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2000-249

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 菅野 公一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 鶴谷 浩隆

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社
総合研究所内

【氏名】 藤浦 隆次

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コークス、人造黒鉛および非水溶媒二次電池負極用炭素材料の製造法とピッチ組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メソフェーズピッチ 1 0 0 重量部に対して 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部のコールタールピッチを混合して得られたピッチ組成物を 5 0 0 ℃ 以上で熱処理することを特徴とするコークスの製造法。

【請求項 2】 ピッチ混合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ～ 1 0 0 重量部のイオウを混合する請求項 1 に記載のコークスの製造法。

【請求項 3】 メソフェーズピッチが縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたピッチである請求項 1 に記載のコークスの製造法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 に記載のコークスを 2 0 0 0 ℃ 以上で黒鉛化することを特徴とする人造黒鉛の製造法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 3 に記載のコークスを粉碎し、 2 0 0 0 ℃ 以上で黒鉛化することを特徴とする非水溶媒二次電池負極用炭素材料の製造法。

【請求項 6】 メソフェーズピッチ 1 0 0 重量部に対して 1 0 ～ 1 0 0 0 重量部のコールタールピッチを混合して得られ、光学的異方性含有率が 1 ～ 9 9 体積%であることを特徴とするピッチ組成物。

【請求項 7】 メソフェーズピッチが縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたピッチである請求項 6 に記載のピッチ組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メソフェーズピッチ（光学的異方性ピッチ）からコークス、黒鉛化性に優れた人造黒鉛および高放電容量かつ高充放電効率を有するリチウムイオン二次電池等の非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する方法と、主にこれらの

製造に用いられるピッチ組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

メソフェーズピッチは、高収率で高い黒鉛化性を有するピッチコークスを製造できる優れた炭素原料である。しかしメソフェーズピッチを電気炉中に静置して熱処理を行うと発生ガスによってピッチが発泡し数十倍の体積となるため、メソフェーズピッチからコークスを製造するにあたり、生産性に難点がある。また、メソフェーズピッチをバインダーピッチとして用いて炭素成型材料を製造する場合も、発生ガスによってピッチが発泡するため、炭素成型材料中の、メソフェーズピッチ由来のコークスの密度が上がらないという問題点がある。

メソフェーズピッチの発泡を抑制する手段として、メソフェーズピッチにカーボンブラックを添加する方法が特開平6-299076号に記載されている。

【 0 0 0 3 】

また、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度を有し、安全性・サイクル特性にも優れていることから、高度情報化社会を支える各種電子機器用の電源として、最近急速に実用化が進んでいる。

これまで使用されてきた天然黒鉛は他の炭素材料に比べ結晶性が高いため放電容量は高いが、負極材料に調製するために黒鉛化後に粉砕を行うことから表面積が大きくなり、初回サイクル時の充放電効率が低い。また天然黒鉛は、金属分等の不純物を多く含むことでサイクル寿命の低下の要因となっている。

従って金属分等の不純物が少なく、初回サイクル時の充放電効率の高い材料が求められており、これに応える炭素材料として、特開平10-121054号には、特定のメソフェーズピッチを非酸化性雰囲気下で特定の温度領域において熱処理した後、粉砕、黒鉛化することによって、不純物が少なく、かつ天然黒鉛に匹敵する結晶性を持つ黒鉛粉末が得られることが記載されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

特開平6-299076号の方法で製造されたコークスはカーボンブラックとメソフェーズピッチの強い相互作用によってその黒鉛化性が低下するため、黒鉛化性に優

れた人造黒鉛が製造できない。従って、メソフェーズピッチの発泡を回避し、生産性よく、高密度のコークスを製造するとともに黒鉛化性に優れた人造黒鉛を製造する方法が求められている。

また、特開平10-121054号の方法で得られた黒鉛粉末は高度に配向した流れ組織を持っているため、黒鉛粉末表面の結晶構造に起因した充電時に起こる電解液中の溶媒の分解活性が高く、充放電効率が低下してしまう欠点がある。また、上述したように、メソフェーズピッチを電気炉中に静置して熱処理を行うと発生ガスによってピッチが発泡し数十倍の体積となるため、生産性に難点がある。従って生産性が高く、高い放電容量と高充放電効率を実現する黒鉛粉末の製造法が求められている。

本発明の目的は、上述したような問題点を克服し、メソフェーズピッチの発泡が回避でき、生産性が高い、高密度のコークスを製造する方法、および該コークスから黒鉛化性に優れた人造黒鉛を製造する方法、ならびに該コークスから高放電容量かつ高充放電効率を有するリチウムイオン二次電池等の非水溶媒負極材料用炭素材料を製造する方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、メソフェーズピッチに関する上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、メソフェーズピッチ100重量部に対して10～1000重量部のコールタールピッチを混合して得られたピッチ混合物を、500℃以上で熱処理することで、メソフェーズピッチの発泡が回避でき、生産性よく、高密度のコークスが製造できること、該コークスを2000℃以上で黒鉛化することで、高い黒鉛化度を持った人造黒鉛が製造できること、および、該コークスを粉碎し、2000℃以上で黒鉛化することで高結晶性黒鉛粉末が得られ、高い放電容量と高い充放電効率を示す非水溶媒二次電池負極用炭素材料となることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 6 】

すなわち本発明は、メソフェーズピッチ100重量部に対して10～1000重量部のコールタールピッチを混合して得られたピッチ組成物を、500℃以上

で熱処理することを特徴とするコークスの製造方法、該コークスを2000℃以上で黒鉛化することを特徴とする人造黒鉛の製造法、該コークスを粉碎し、2000℃以上で黒鉛化することを特徴とする非水溶媒二次電池負極用炭素材料の製造方法および、メソフェーズピッチ100重量部に対して10～1000重量部のコールタールピッチを混合して得られ、光学的異方性含有率が1～99体積%であることを特徴とするピッチ組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられるメソフェーズピッチとは、該ピッチを樹脂中に埋め込み、常法により研磨後、偏光顕微鏡下で光学的組織を観察したときに、光学的異方性部分の含有率が50%以上であるピッチである。このメソフェーズピッチは石油系、石炭系、合成系のいずれのメソフェーズピッチでも用いることができ、メソフェーズピッチの高架式フローテスター法による軟化点が150℃以上、炭化収率が70%以上のものが好ましい。ここでいう炭化収率とは、メソフェーズピッチ粉末を不活性ガス雰囲気下で昇温し(10℃/min)、600℃に到達後2時間保持した場合の炭素化収量の比率である。

このようなメソフェーズピッチの中で、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフチレン、ピレン等の縮合多環炭化水素を超強酸触媒の弗化水素・三弗化硼素存在下で重合させて得られる合成系メソフェーズピッチは、高い化学純度を示し、黒鉛化性に優れ、炭素化収量もきわめて高いことから、本発明において好適に使用される。

【0008】

メソフェーズピッチに混合されるコールタールピッチは、軟ピッチ、中ピッチ、高ピッチ等のコールタールを原料とした、一般的なコールタールピッチが通常用いられる。特に含浸ピッチとして製造された一次キノリン不溶分(QI)を実質的に含まないコールタールピッチが、黒鉛化性が良好である事から好適に用いられる。また、コールタールピッチにタール洗浄油等を加えて流動性を付与した改質コールタールピッチ等も使用できる。

【0009】

本発明では、メソフェーズピッチ 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部、好ましくは 2 0 ~ 5 0 0 重量部のコールタールピッチを混合する。混合方法は特に限定されないが、固体状態で粉碎混合もしくは溶融状態で混練混合する方法がある。

こうして得られたピッチ組成物は、光学的異方性含有率が 1 ~ 9 9 体積%、好ましくは、1 0 ~ 9 0 体積%であり、本発明のコークス、人造黒鉛および非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する際や、炭素成型体のバインダーとして好適に用いられる。

このピッチ組成物を 5 0 0 °C 以上の温度で熱処理することによってコークスが製造される。熱処理は、例えば、ステンレス等の耐熱性容器にこの混合物を仕込み、炉の中で熱処理することによって行われる。また、コンベア式の連続熱処理炉等も使用可能である。

【 0 0 1 0 】

コールタールピッチを添加しない場合、メソフェーズピッチは電気炉中に静置して熱処理を行うと発生ガスによってメソフェーズピッチが発泡し数十倍の体積となる。本発明によるコールタールピッチを添加したメソフェーズピッチでは、炭化反応が相対的に遅いコールタールピッチが高温まで系の粘度を低く保つことから泡の成長が抑制され、メソフェーズピッチ単独のような激しい発泡現象を起こさず、生産性よく、高密度のコークスが製造できる。

【 0 0 1 1 】

また、該ピッチ組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 1 ~ 3 0 重量部のイオウを混合することで、さらに発泡が抑制され、効率よくコークスが製造できる。また、後述するようにイオウを混合することで、高い放電容量と高充放電効率を有する非水溶媒二次電池負極用炭素材料が製造できる。

ピッチとイオウの混合方法は特に指定しないが、両者を粉末状態でミキサー等によって混合する方法、水やメタノール等の媒体を用いて湿式混合した後乾燥する方法、あるいは加温することによってピッチのみ、イオウのみ、あるいは両者とも溶融状態で攪拌混合する方法等がある。

【 0 0 1 2 】

次に、該コークスをさらに2000℃以上で黒鉛化することで、黒鉛化度に優れた人造黒鉛が製造できる。また、該コークスから非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する場合は、コークスを粉碎した後、2000℃以上で黒鉛化する。これらの人造黒鉛および非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する場合にも、コークスを製造する際にイオウを添加すると、黒鉛化度を高め、高い放電容量と高充放電効率を実現するので、イオウ添加を行うことが好ましい。

【0013】

非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する場合は、該ピッチコークスを粉碎・分級し、粉末の粒度が平均粒径で通常1～50 μ m、好ましくは2～30 μ mの範囲になるようにする。粉碎機は衝撃式粉碎機やジェットミル等から適宜、最適機種が選択される。分級機についても機械式分級機、風力式分級機等から適宜、最適機種が選択される。

粉碎処理された炭素質粉末は、黒鉛化処理前に通常仮焼されるが、この仮焼工程を省いて、粉碎後すぐに黒鉛化処理を行ってもよい。一般に仮焼工程は非酸化性雰囲気下800～1600℃で行なわれる。

【0014】

更に、この粉末を2000℃以上、好ましくは2500℃以上の温度で黒鉛化処理することによって、黒鉛化度が高く、金属分が少ない黒鉛粉末が得られる。このような黒鉛粉末は、メソフェーズピッチ単独から同様にして調製された黒鉛粉末に見られるような充電時に起こる電解液中の溶媒の分解による充放電効率の低下といった欠点を有さず、高い放電容量と高充放電効率を実現でき、工業製品として高い性能と信頼性を有するリチウムイオン二次電池の製造が得られる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例ならびに比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例により、なんら制限されるものではない。

【0016】

実施例1

弗化水素・三弗化硼素の共存下、ナフタレンを重合させてピッチ（軟化点：2

35℃、光学的異方性含有率100%、炭化収率：87%）を合成した。該ピッチ100重量部に対してコールタールピッチ（軟化点：80℃、光学的異方性含有率0%、炭化収率：45%）100重量部をコーヒーマルで粉砕、混合し、メソフェーズピッチ／コールタールピッチ組成物を調製した。該ピッチ組成物を330℃で溶融し均一な状態とした後、冷却したピッチを樹脂中に埋め込み、常法により研磨後、偏光顕微鏡下で光学的組織を観察したところ、光学的異方性部分の含有率が55%であった。

該ピッチ組成物10gを100ccガラスビーカーに入れ、窒素流通下のマッフル炉内で、昇温速度5℃／分で600℃まで昇温し1時間保持した。600℃熱処理時の収率は64%であり、処理後の見掛け体積は20ccであった。

これを室温まで冷却した後、ボールミルにより平均粒径15μmに粉砕した。該粉末を窒素雰囲気下5℃／minで昇温し、1000℃に到達後10分保持して仮焼を行なった。引き続き、アルゴン雰囲気下3000℃で黒鉛化処理を行なった。X線回折法によって該黒鉛粉末の結晶構造を解析した結果、(002)面の結晶子の面間隔 d_{002} は0.3357nm、結晶子の大きさ L_c は、250nmであり、高い黒鉛化度を有していた。

【0017】

実施例2

実施例1で用いたのと同じメソフェーズピッチ100重量部に対して、実施例1で用いたのと同じコールタールピッチ100重量部をコーヒーマルで粉砕、混合し、メソフェーズピッチ／コールタールピッチ組成物を調製した。さらに、該ピッチ組成物100重量部に対してイオウ5重量部をコーヒーマルで粉砕、混合し、ピッチ／イオウ混合物を調製した。該混合物10gを100ccガラスビーカーに入れ、窒素流通下のマッフル炉内で、昇温速度5℃／分で600℃まで昇温し1時間保持した。600℃熱処理時の収率は70%であり、処理後の見掛け体積は15ccであった。

室温まで冷却した後、ボールミルにより平均粒径15μmに粉砕した。該粉末を窒素雰囲気下5℃／minで昇温し、1000℃に到達後10分保持して仮焼を行なった。引き続き、アルゴン雰囲気下3000℃で黒鉛化処理を行なった。

X線回折法によって該黒鉛粉末の結晶構造を解析した結果、(002)面の結晶子の面間隔 d_{002} は0.3359 nm、結晶子の大きさ L_c は、150 nmであり、高い黒鉛化度を有していた。

得られた炭素材料90重量部に、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部（バインダー）を加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として配合・混合した後、銅箔上に塗布し、乾燥後1 cm角に切り出して、評価用試験片とした。次いで、 $LiPF_6$ をエチレンカーボネート／ジエチルカーボネートの配合比が、1／1の2種類の混合物に溶解した溶液（濃度1.0 mol/l）を電解液とし、厚さ50 μ mのポリプロピレン製微孔膜をセパレーターとするハーフセルを作製した。なお、対極として直径16 mm、厚さ0.5 mmのリチウム金属を使用した。また、参照極として対極と同様にリチウム金属の小片を使用した。電流密度0.2 mA/cm²で参照極に対する評価用試験片の電極電位が10 mVになるまで定電流充電を行った。次いで、電流密度0.2 mA h/cm²で参照極に対する評価用試験片の電極電位が1.5 Vまで定電流放電を行ったところ、初回サイクルの充電容量が347 mA h/g、放電容量が330 mA h/g、充放電効率は95.0%であり、高効率であった。さらに、同条件で2サイクル目を実施した後、3サイクル目は、電流密度1.0 mA/cm²、参照極に対する評価用試験片の電極電位10 mVで12時間定電流定電圧充電を行った。次いで、電流密度0.2 mA h/cm²で参照極に対する評価用試験片の電極電位が1.5 Vまで定電流放電を行ったところ、充電容量が345 mA h/g、放電容量が342 mA h/gであり、充放電効率は99.1%であった。

【0018】

実施例3

実施例1で用いたのと同じメソフェーズピッチ100重量部に対して、実施例1で用いたのと同じコールタールピッチ60重量部をコーヒーマルで粉碎、混合し、メソフェーズピッチ／コールタールピッチ組成物を調製した。このピッチ組成物の光学的異方性部分の含有率は65%であった。

該ピッチ組成物100重量部に対してイオウ7重量部をコーヒーマルで粉碎、混合し、ピッチ／イオウ混合物を調製した。該混合物10 gを100 ccガラス

ビーカーに入れ、窒素流通下のマッフル炉内で、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 600°C まで昇温し 1 時間保持した。 600°C 熱処理時の収率は 75% であり、処理後の見掛け体積は 20cc であった。

室温まで冷却したのち、ボールミルにより平均粒径 $15\mu\text{m}$ に粉砕した。該粉末を窒素雰囲気下 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 1000°C に到達後 10 分保持して仮焼を行なった。引き続き、アルゴン雰囲気下 3000°C で黒鉛化処理を行なった。X線回折法によって該黒鉛粉末の結晶構造を解析した結果、(002) 面の結晶子の面間隔 d_{002} は 0.3359nm 、結晶子の大きさ L_c は、 160nm であり、高い黒鉛化度を有していた。

実施例 1 と同様に、リチウム電池負極性能を測定した。初回サイクルの充電容量が 354mAh/g 、放電容量が 334mAh/g 、充放電効率は 94.3% であり、高効率であった。3 サイクル目は、充電容量が 347mAh/g 、放電容量が 345mAh/g であり、充放電効率は 99.4% であった。

【0019】

比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じメソフェーズピッチ 10g を 100cc ガラスビーカーに入れ、窒素流通下のマッフル炉内で、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 600°C まで昇温し 1 時間保持した。 600°C 熱処理時の収率は 90% であり、処理後の見掛け体積は約 170cc とビーカーからあふれ、大きく発泡した。

室温まで冷却したのち、ボールミルにより平均粒径 $15\mu\text{m}$ に粉砕した。該粉末を窒素雰囲気下 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 1000°C に到達後 10 分保持して仮焼を行なった。引き続き、アルゴン雰囲気下 3000°C で黒鉛化処理を行なった。X線回折法によって該黒鉛粉末の結晶構造を解析した結果、(002) 面の結晶子の面間隔 d_{002} は 0.3357nm 、結晶子の大きさ L_c は、 250nm であり、高い黒鉛化度を有していた。実施例 1 と同様に、リチウム電池負極性能を測定したところ、初回サイクルの充電容量が 525mAh/g 、放電容量が 315mAh/g であり、充放電効率が 60% と低かった。3 サイクル目は、充電容量が 340mAh/g 、放電容量が 325mAh/g と低く、充放電効率も 95.6% と低いままであった。

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明に基づいてメソフェーズピッチとコールタールピッチを混合し、熱処理することにより、メソフェーズピッチの発泡が抑えられるので、生産性よくピッチコークスが製造できる。

また本発明により、該ピッチコークスを 2 0 0 0℃以上で黒鉛化することで、高い黒鉛化度を持った人造黒鉛が製造できる。

更に本発明により、該ピッチコークスを粉碎し、2 0 0 0℃以上で黒鉛化することで、高い放電容量と高い充放電効率を示す高結晶性黒鉛粉末が得られ、高いエネルギー密度のリチウム二次電池を製造することができる。

本発明のピッチ組成物は、上記のピッチコークスや、人造黒鉛および非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する際に有用であり、炭素成型体のバインダーとしても好適に用いられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】メソフェーズピッチの発泡が回避でき、生産性が高い、高密度のコークスを製造する方法、および該コークスから黒鉛化性に優れた人造黒鉛を製造する方法、ならびに該コークスから高放電容量かつ高充放電効率を有するリチウムイオン二次電池等の非水溶媒負極材料用炭素材料を製造する方法を提供する。

【解決手段】メソフェーズピッチ 1 0 0 重量部に対して 1 0 ~ 1 0 0 0 重量部のコールタールピッチを混合して得られたピッチ組成物を 5 0 0 ℃以上で熱処理してコークスを製造し、該コークスを 2 0 0 0 ℃以上で黒鉛化することにより人造黒鉛を製造し、コークスを粉碎し 2 0 0 0 ℃以上で黒鉛化することにより非水溶媒二次電池負極用炭素材料を製造する。

【選択図】 無

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 7 0 3 1 5
受付番号	5 0 0 0 1 1 3 9 6 2 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 9 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 9月 6日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 { 0 0 0 0 0 4 4 6 6 }

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社